

09.28.04

10/509469

PCT/JP03/10060

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年   8 月   9 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 2 3 2 3 6 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 2 - 2 3 2 3 6 7 ]

出   願   人      J F E ス チ ール 株 式 会 社  
Applicant(s):

REC'D 26 SEP 2003

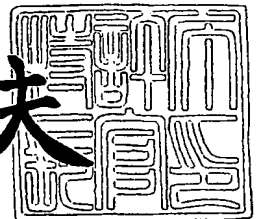
WIPO      PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年   9 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 4 5 2 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 02J00441

【提出日】 平成14年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C22C 38/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社  
技術研究所内

【氏名】 井手 信介

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社  
技術研究所内

【氏名】 高尾 研治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社  
技術研究所内

【氏名】 古君 修

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社  
技術研究所内

【氏名】 福田 國夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社  
技術研究所内

【氏名】 宮崎 淳

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社  
技術研究所内

【氏名】 石川 伸

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001258

【氏名又は名称】 川崎製鉄株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100080687

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 順三

【電話番号】 03-3561-2211

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100077126

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 盛夫

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011947

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用金属材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C : 0.20mass% 以下、  
Si : 0.02~1.0mass%、  
Mn : 2.0mass% 以下、  
Cr : 10~40mass%、  
Mo : 0.03~5.0mass%、  
Nb : 0.1~3.0mass% でかつ  
 $0.1 \leq \text{Mo} / \text{Nb} \leq 30$  を満たし、  
残部が Fe および不可避免の不純物からなる燃料電池用金属材料。

【請求項 2】

C : 0.20mass% 以下、  
Si : 0.02~1.0mass%、  
Mn : 2.0mass% 以下、  
Cr : 10~40mass%、  
Mo : 0.03~5.0mass%、  
Nb : 0.1~3.0mass% でかつ  
 $0.1 \leq \text{Mo} / \text{Nb} \leq 30$  を満たし、  
さらに、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr および Hf の中から選ばれる 1 種または 2 種以上を合計で 1.0mass% 以下含有し、残部が Fe および不可避免の不純物からなる燃料電池用金属材料。

【請求項 3】

固体酸化物型燃料電池用の耐熱材料であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の金属材料。

【請求項 4】

固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用の耐熱材料であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の金属材料。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、固体酸化物型燃料電池用金属材料に関し、特に、高温での使用中における耐酸化性と電気伝導性とを兼備した固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用金属材料（Fe-Cr系合金材料）に関するものである。また、本発明の金属材料は、耐酸化性の要求される固体酸化物型燃料電池の周辺部材やその他の燃料電池、熱交換器、改質器等にも適用することができる。

**【0002】****【従来の技術】**

燃料電池は、有害ガスの排出量が少なく、発電効率も高いため、大規模発電、コージェネレーションシステム、自動車用電源など、幅広い発電システムへの適用が期待されている。中でも、固体酸化物型燃料電池（固体電解質型燃料電池とも称する）は、700～1000℃で作動するもので、電極反応に触媒を用いる必要がないこと、多様な燃料が使用できること、高温排熱を利用できることなどの特徴を有し、次世代エネルギー源として注目されている。

**【0003】**

この固体酸化物型燃料電池は、図1にその一例を示すように、電解質、電極およびインターコネクタ（セパレータとも称される）から構成されており、通常、電解質にはイットリア安定化ジルコニアなどのイオン伝導性固体電解質を用い、その両面に多孔質電極を取り付けて、電解質を隔壁として一方に水素ガス等の燃料ガス、他方に空気等の酸化性ガスを供給して電気を取り出している。そして、インターコネクタは、電解質、燃料極、空気極の3層を支持し、ガス流路を形成するとともに、電流を流す役目を有するものである。

**【0004】**

かかる固体酸化物型燃料電池は、現在のところ、実用化のためにはなお多くの課題が残されている。特に、重要な構成材料であるインターコネクタには問題が多い。というのは、インターコネクタは、1000℃近い高温で使用されるため、耐酸化性や電気伝導性のほか、電解質との熱膨張差が小さいこと等の特性が要求さ

れるからである。

#### 【0005】

このような要求特性を満たすものとして、従来、導電性セラミックスが用いられてきた。しかし、セラミックスは、加工性が悪くまた高価であることから、燃料電池の大型化、実用化の面からは問題がある。そのため、代替材料として、安価で信頼性の高い金属材料によるインターコネクタの開発が進められている。

#### 【0006】

ところで、金属材料を高温で使用する場合には、表面が酸化されて、酸化皮膜を生じる。したがって、インターコネクタとして用いるためには、この酸化皮膜の成長が遅く、かつ剥離しないことが必要であり、さらにこの酸化皮膜は、電気伝導性を有すること、つまり耐高温酸化性と電気伝導性の2つの特性を兼備するものであることが必要である。

#### 【0007】

このような要求に応える技術として、例えば、特開平6-264139号公報には、固体酸化物型燃料電池用金属材料として、C:0.1mass%以下、Si:0.5~3.0mass%、Mn:3.0mass%以下、Cr:15~30mass%、Ni:20~60mass%、Al:2.5~5.5mass%、残部が実質的にFeからなるオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。しかし、この金属材料は、AlとCrを相当量含むために、Al系酸化物を主体とした酸化皮膜を生成する。後述するように、Al系酸化物は電気伝導性が低いことから、固体酸化物型燃料電池用インターコネクタに用いるには不適當である。さらに、オーステナイト系ステンレス鋼は、電解質の安定化ジルコニアに比較して熱膨張係数が大きいため、長時間の使用における安定性に問題がある。

#### 【0008】

また、特開平7-166301号公報には、固体酸化物型燃料電池のインターコネクタとして、Fe:60~82mass%およびCr:18~40mass%からなる材料に、単電池(セル)の空気極との間の接触抵抗を低減する元素(La, Y, CeまたはAl)を添加した技術が開示されている。しかし、このインターコネクタ材は、高温における長時間の使用に耐えるような耐酸化性は備えておらず、必然的に酸化皮膜の電気抵抗は増加するという問題がある。

## 【0009】

また、特開平7-145454号公報には、固体酸化物型燃料電池用金属材料として、Cr: 5~30mass%、Co: 3~45mass%、La: 1mass%以下、残部が実質的にFeからなる材料が開示されている。しかし、耐酸化性、とくに酸化増量の面では十分な特性を有するものではない。

## 【0010】

また、特開平9-157801号公報には、固体酸化物型燃料電池用インターコネクタ用鋼として、C: 0.2mass%以下、Si: 0.2~3.0mass%、Mn: 0.2~1.0mass%、Cr: 15~30mass%、Y: 0.5mass%以下、REM: 0.2mass%以下、Zr: 1mass%以下、残部が実質的にFeからなる材料が開示されている。しかし、この材料も耐酸化性に関しては不十分で、酸化皮膜の成長による電気抵抗の増加を避けられない。

## 【0011】

さらに、特開平10-280103号公報には、固体酸化物型燃料電池用インターコネクタ用鋼として、C: 0.2mass%以下、Si: 3.0mass%以下、Mn: 1.0mass%以下、Cr: 15~30mass%、Hf: 0.5mass%以下、残部が実質的にFeからなる材料が開示されている。しかし、これもまた耐酸化性が不十分である。

以上説明したように、従来開示された金属材料は、固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用としては、必ずしも十分な耐酸化性や電気伝導性を有するものではない。

## 【0012】

## 【発明が解決しようとする課題】

さて、700~1000℃という環境で使用される固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用金属材料は、耐酸化性を保つためには、保護性酸化皮膜の形成が不可欠である。しかし、同時に電気伝導性が求められる部材でもあることから、その酸化物の電気伝導性ととも、酸化皮膜の薄膜化が必要である。

## 【0013】

しかし、優れた保護皮膜を形成するAl系の酸化物は、電気伝導度が低く、酸化皮膜による電気抵抗の増加によってセルの性能は大きく低下する。そのため、Al

を多く含む金属材料は、インターコネクタ用としては使用できない。また、Fe-Cr合金を用い、電気伝導度の高いCr系の酸化皮膜を形成させる場合でも、皮膜の密着性はもちろんのこと、皮膜の成長速度を低減できなければ、本用途には適用できない。つまり、Fe-Cr合金に単にREMなどを添加しただけではインターコネクタ用としては不十分である。

#### 【0014】

本発明の目的は、高温において耐酸化性に優れること、即ち酸化速度が小さく、形成された酸化皮膜が耐剥離性に優れかつ良好な電気伝導性を有すると共に、電解質との熱膨張差が小さく、安価な固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用金属材料（Fe-Cr系合金）を提供することにある。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

固体酸化物型燃料電池インターコネクタとしては、電解質である安定化ジルコニアとの熱膨張差が少なく、かつ、電気伝導性にも優れた保護皮膜を形成することが求められる。そのため、例えば、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主体とした保護皮膜を生成するフェライト系金属材料が有望視されているが、従来技術のように、Fe-Cr系合金に単にREMなどを添加しただけの材料では、その特性が不十分で、さらなる耐酸化性の向上が必要である。

#### 【0016】

発明者らは、上述した課題を解決するために耐酸化性に及ぼす添加元素の影響に着目し鋭意検討した。その結果、MoとNbを複合添加することによって、耐酸化性が大きく向上することを見出した。そして、本発明の最大の特徴は、高温・長時間の使用環境において、多量の金属間化合物が粒界に析出し、これらが各元素の拡散を抑制することによって耐酸化性を向上させることにある。つまり、MoまたはNbの単独添加によっても金属間化合物が析出するが、これらの元素を複合添加することによってのみ、金属間化合物が母材の粒界に多量に析出し、各元素の拡散を抑制し、耐酸化性を著しく向上させることを見出したことにある。

#### 【0017】

さらに、Mo-Nb系特有の、高温時における酸化物の剥離量が増大するという問



題も、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr, Hfの添加によって防止できることを見出した。なお、これらの添加を行っても、形成される酸化皮膜は $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 主体であるため、電気抵抗の大きな増加はなく、純粋に酸化増量のみ抑えることができ電気抵抗の増加を抑制することができる。

#### 【0 0 1 8】

上記知見に基づき開発された本発明は、C : 0.20mass%以下、Si : 0.02~1.0mass%、Mn : 2.0mass%以下、Cr : 10~40mass%、Mo : 0.03~5.0mass%、Nb : 0.1~3.0mass%でかつ $0.1 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$ を満たし、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる燃料電池用金属材料である。

#### 【0 0 1 9】

本発明は、上記成分組成に加えてさらに、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, ZrおよびHfの中から選ばれる1種または2種以上を合計で1.0mass%以下含有することが好ましい。

#### 【0 0 2 0】

また、本発明の金属材料は、固体酸化物型燃料電池用の耐熱材料であること、さらには、固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用の耐熱材料であることが好ましい。

#### 【0 0 2 1】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用金属材料の成分組成について説明する。

Mo : 0.03~5.0mass%、Nb : 0.1~3.0mass%でかつ $0.1 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$

本発明の金属材料は、Fe-Cr系の合金を基本とし、この成分組成にさらに、MoとNbを複合添加することにより、高温・長時間の使用環境において、多量の金属間化合物を母材の粒界に析出させ、各元素の拡散機構を制御し、耐酸化性の向上を図っている。しかし、MoおよびNbの過剰な添加は加工性を劣化させるため、Mo : 0.03~5.0mass%、Nb : 0.1~3.0mass%でかつ $0.1 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$ の範囲に限定する。より好適には、Mo : 0.1~3.0mass%、Nb : 0.1~2.0mass%で $0.5 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$ である。

ここで、Mo/Nbの値を上記範囲に限定した理由は、MoおよびNbのうち、どちらか一方が不足した場合、それらの金属間化合物の粒界への析出量が十分ではなく、耐酸化性の向上効果が得られないからである。

#### 【0022】

C: 0.20mass%以下

Cは、炭化物を形成して高温強度を高める作用を有するが、加工性を劣化させ、また、Crと結合することにより耐酸化性に有効なCr量を減少させるため、0.20mass%以下に制限する。より好適には0.10mass%以下である。

#### 【0023】

Si: 0.02~1.0mass%

Siは、金属間化合物の析出を促進する作用を有する。しかし、過度の添加は加工性の劣化を招くとともに、酸化皮膜と母材の界面付近に電気伝導度の低いSiO<sub>2</sub>を生成して電気伝導性を低下させるので、0.02~1.0mass%に限定する。好ましくは0.05~1.0mass%である。

#### 【0024】

Mn: 2.0mass%以下

Mnは、酸化皮膜の密着性を向上させるのに必要である。しかし、過度に添加すると、酸化速度の増大を招くため、2.0mass%以下に限定する。

#### 【0025】

Cr: 10~40mass%

CrはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の生成により、耐酸化性および電気伝導性を維持するために重要な元素である。しかし、過度の添加は加工性の劣化を招くので、10~40mass%に限定する。より好適には10~30mass%である。

#### 【0026】

Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr, Hf: 合計で1.0mass%以下

Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, ZrおよびHfは、少量の添加で酸化皮膜の密着性を向上させることによって耐酸化性を改善する効果を有する。しかし、過度の添加は熱間加工性を劣化させるので、1.0mass%以下に限定する。より好ましくは、0.005~0.5mass%である。

**【0027】**

なお、本発明においては、上記の必須成分のほかに、必要に応じて下記の元素を含有してもよい。

P : 0.05mass%以下、S : 0.05mass%以下、Al : 2.0mass%以下、N : 0.5mass%以下、Cu : 0.20mass%以下、Ni : 1.0mass%以下、V : 1.0mass%以下、W : 3.0mass%以下、Ta : 2.0mass%以下、Ti : 0.5mass%以下、Mg : 0.05mass%以下、Ca : 0.05mass%以下、Co : 5.0mass%以下

**【0028】**

次に、本発明の金属材料の製造方法について、簡単に説明する。

本発明に係る金属材料の溶製方法は、通常公知の方法がすべて適用できるので、特に限定する必要はないが、例えば、製鋼工程は、転炉、電気炉等で溶製し、強攪拌・真空酸素脱炭処理（SS-VOD）により2次精錬を行うのが好適である。鑄造方法は、生産性、品質の面から連続鑄造が好ましい。鑄造により得られたスラブは、必要により再加熱し、熱間圧延し、700～1200℃で熱延板焼鈍したのち酸洗する。

**【0029】**

この酸洗後の熱延板は、ガス流路を切削加工により形成してインターコネクタを作製する場合の素材として好適である。一方、プレス加工によりインターコネクタを作製する場合には、上記熱延板をさらに冷間圧延し、あるいはさらに700～1200℃の焼鈍・酸洗処理を施した冷延板を素材とすることが好ましい。なお、熱延板をプレス用素材として用いても、また、冷延板を切削加工用素材として用いてもよいことは勿論である。また、ガス流路形成のための溝加工は、上記切削加工やプレス加工以外の別の方法を用いても構わない。

**【0030】****【実施例】**

表1に示す成分組成を有する種々の金属材料を、転炉-2次精錬して溶製し、連続鑄造により200mm厚のスラブとした。これらのスラブを1250℃に加熱したのち、熱間圧延して板厚5mmの熱延板とし、700～1200℃の熱延板焼鈍と酸洗処理を施した。次いで、冷間圧延により板厚1mmの冷延板とし、700～1200℃の焼鈍

を行った。この冷延焼鈍板から、1 mm×30mm×30mmのサンプルを切り出し、下記の試験に供した。

### 【0 0 3 1】

#### <耐酸化性試験>

試験片を、大気雰囲気下で、800℃に加熱された炉中に1000時間加熱保持する酸化試験を行い、鋼板表面に生成した酸化物をX線回折により同定した。また、試験前後の試験片の重量差から酸化増量を測定した。さらに、酸化皮膜の剥離性については、ナイロンブラシを用いて酸化焼鈍後の試料表面を擦り、剥離が全く無い場合を○、少しでも剥離がある場合を×と評価した。

#### <耐酸化性加速試験>

耐酸化性の加速試験を、上記試験と同様にして、大気雰囲気中で、1000℃×600時間の酸化試験を行い、酸化増量と酸化皮膜の剥離性を調査した。

これらの試験の結果を、まとめて表 2 に示した。

### 【0 0 3 2】

【表 1】

鋼 No.	化 学 成 分 (mass%)									備 考
	C	Si	Mn	Fe	Cr	Mo	Nb	その他	Mo/Nb	
1	0.004	0.11	0.11	Bal.	19.65	1.98	0.34	—	5.82	発明鋼
2	0.004	0.11	0.10	Bal.	19.65	1.97	0.33	La:0.05	5.97	//
3	0.004	0.11	0.10	Bal.	19.98	2.04	0.37	Y:0.07	5.51	//
4	0.005	0.13	0.10	Bal.	20.11	2.01	0.38	Zr:0.15	5.29	//
5	0.004	0.10	0.10	Bal.	20.03	1.91	0.33	Hf:0.08	5.79	//
6	0.004	0.11	0.11	Bal.	20.01	2.01	0.34	Sc:0.03	5.91	//
7	0.006	0.12	0.10	Bal.	19.95	2.11	0.31	Ce:0.06	6.81	//
8	0.006	0.11	0.13	Bal.	19.77	1.94	0.35	Pr:0.05	5.54	//
9	0.004	0.11	0.13	Bal.	19.86	2.04	0.35	Nd:0.05	5.83	//
10	0.005	0.10	0.12	Bal.	20.12	2.03	0.34	Pm:0.06	5.97	//
11	0.004	0.10	0.12	Bal.	20.45	1.90	0.33	Sm:0.05	5.76	//
12	0.003	0.13	0.11	Bal.	20.08	2.13	0.34	La:0.71	6.26	//
13	0.150	0.10	0.12	Bal.	20.09	2.13	0.31	—	6.87	//
14	0.004	0.05	0.11	Bal.	19.35	2.18	0.33	—	6.61	//
15	0.005	0.72	0.13	Bal.	19.56	1.89	0.35	—	5.40	//
16	0.005	0.13	1.83	Bal.	19.99	2.01	0.34	—	5.91	//
17	0.005	0.11	0.11	Bal.	14.75	2.08	0.35	—	5.94	//
18	0.005	0.12	0.11	Bal.	30.29	1.94	0.34	—	5.71	//
19	0.004	0.11	0.12	Bal.	19.87	0.10	0.36	—	0.28	//
20	0.005	0.10	0.13	Bal.	19.73	4.16	0.34	—	12.24	//
21	0.004	0.12	0.11	Bal.	20.04	2.09	0.20	—	10.45	//
22	0.004	0.11	0.12	Bal.	19.54	2.01	2.40	—	0.84	//
23	0.004	0.09	0.11	Bal.	20.05	—	—	—	—	比較鋼
24	<u>0.300</u>	0.09	0.12	Bal.	20.35	2.04	0.33	—	6.18	//
25	0.006	<u>3.50</u>	0.09	Bal.	19.88	1.94	0.32	—	6.06	//
26	0.004	0.10	<u>2.20</u>	Bal.	20.03	2.15	0.38	—	5.66	//
27	0.006	0.12	0.09	Bal.	<u>6.24</u>	1.99	0.35	—	5.69	//
28	0.005	0.10	0.12	Bal.	<u>45.22</u>	2.02	0.36	—	5.61	//
29	0.005	0.11	0.10	Bal.	20.12	<u>6.11</u>	0.34	—	17.97	//
30	0.004	0.12	0.12	Bal.	19.45	1.91	<u>4.05</u>	—	0.47	//
31	0.005	0.11	0.13	Bal.	20.18	0.03	0.39	—	<u>0.08</u>	//
32	0.006	0.09	0.11	Bal.	19.75	3.64	0.12	—	<u>30.33</u>	//

(注): —は無添加を示す。

【0033】

【表2】

鋼 No.	試験条件: 800°C×1000hr			試験条件: 1000°C×600hr		備 考
	酸化物	酸化増量(g/m <sup>2</sup> )	耐剥離性	酸化増量(g/m <sup>2</sup> )	耐剥離性	
1	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	○	-37.6	×	発明鋼
2	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	○	61.6	○	//
3	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	○	65.8	○	//
4	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9	○	78.5	○	//
5	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	○	72.1	○	//
6	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	○	67.1	○	//
7	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	○	69.2	○	//
8	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	○	60.1	○	//
9	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	○	60.5	○	//
10	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	○	59.7	○	//
11	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	○	62.4	○	//
12	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	○	81.8	○	//
13	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	○	-25.4	×	//
14	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	○	-27.5	×	//
15	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	○	-48.1	×	//
16	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.8	○	95.4	○	//
17	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4	○	-11.5	×	//
18	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	○	-40.0	×	//
19	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	○	-35.9	×	//
20	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	○	-14.6	×	//
21	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9	○	-32.3	×	//
22	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	○	-53.9	×	//
23	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	○	13.5	×	比較鋼
24	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1	×	-12.7	×	//
25	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3	○	-51.2	×	//
26	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.4	○	132.1	○	//
27	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	100≤	×	—	—	//
28	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	○	-24.5	×	//
29	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.4	×	-5.4	×	//
30	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1	×	-70.5	×	//
31	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3	○	-36.3	×	//
32	(Mn,Cr) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	○	-10.7	×	//

\*酸化増量がマイナスを示すものは、皮膜の剥離があったことによる。

## 【0034】

まず、耐酸化性の試験結果について説明する。表2から明らかなように、Fe-Cr合金にMo, Nbを複合添加したNo. 1からNo. 22 (No. 15を除く) の材料は、いずれも酸化増量が少なく、Mo, Nbの複合添加による耐酸化性向上の効果が顕著に現れている。また、生成した酸化物も $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が主体であり、インターコネクタとして用いた場合の性能低下も小さいことが期待される。

## 【0035】

これに対して、No. 27の材料は、Crが少ないために保護性の皮膜が生成せずに異常酸化した。また、No. 28の材料のように過剰なCrの添加は、加工性を損なうばかりか、耐酸化性に対しても悪影響を与える。さらに、No. 24の材料のようにC量が高い場合には、CがCrと結びついて有効Cr量が減少するため、耐酸化性が低下している。また、多量のSiを含むNo. 25の材料は、X線回折では確認できないが、多量の $\text{SiO}_2$ が生成しており、酸化増量も多くまた電気抵抗の増大も避けられない。

## 【0036】

Mnは、酸化物の剥離を抑制するが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜中の拡散速度が速いために、表層に酸化物を生成する。そのため、No. 26の材料のようにMn量が多いと、酸化皮膜が厚くなり過ぎて電気抵抗にも悪影響を与える。また、No. 29の材料のように、過剰なMoの添加は加工性を劣化させるだけで、耐酸化性向上にはあまり効果はない。Nbの場合 (No. 30) も同様である。また、 $0.1 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$  の条件を満たさない場合 (No. 31、No. 32) には、金属間化合物の析出量が少なく、耐酸化性向上の効果が小さい。

## 【0037】

次に、高温での加速試験の結果について説明する。ここで、表2において、酸化増量が- (マイナス) を示している材料は、酸化皮膜の剥離が発生したことを意味する。表2から、No. 1のように、Fe-Cr合金にMo, Nbを複合添加した材料は、無添加のベース材料 (No. 23) に比べて、高温・長時間における酸化皮膜の剥離量が増大している。しかし、No. 2～12に示したように、Mo, Nbを複合添加し、さらに少量のSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr, Hfを添加することによっ

て、酸化皮膜の耐剥離性を顕著に改善することができる。また、Mnの添加も、酸化増量は増大するが、耐剥離性向上には有効であることが分かる (No.16)。

#### 【0038】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、Fe-Cr合金に、MoとNbを複合添加することにより、耐酸化性に優れた固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用金属材料を得ることができる。また、この材料に、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, ZrおよびHfの中から選ばれる1種または2種以上を添加することにより、高温での酸化物の酸化皮膜の剥離を有効に防止することができる。そして、本発明の金属材料を固体酸化物型燃料電池のインターコネクタに用いることにより、高温・長時間の使用においてもセルの性能の劣化を抑制できるとともに、燃料電池の低コスト化も図ることができるので、燃料電池の実用化、大型化に大きく寄与する。

##### 【図面の簡単な説明】

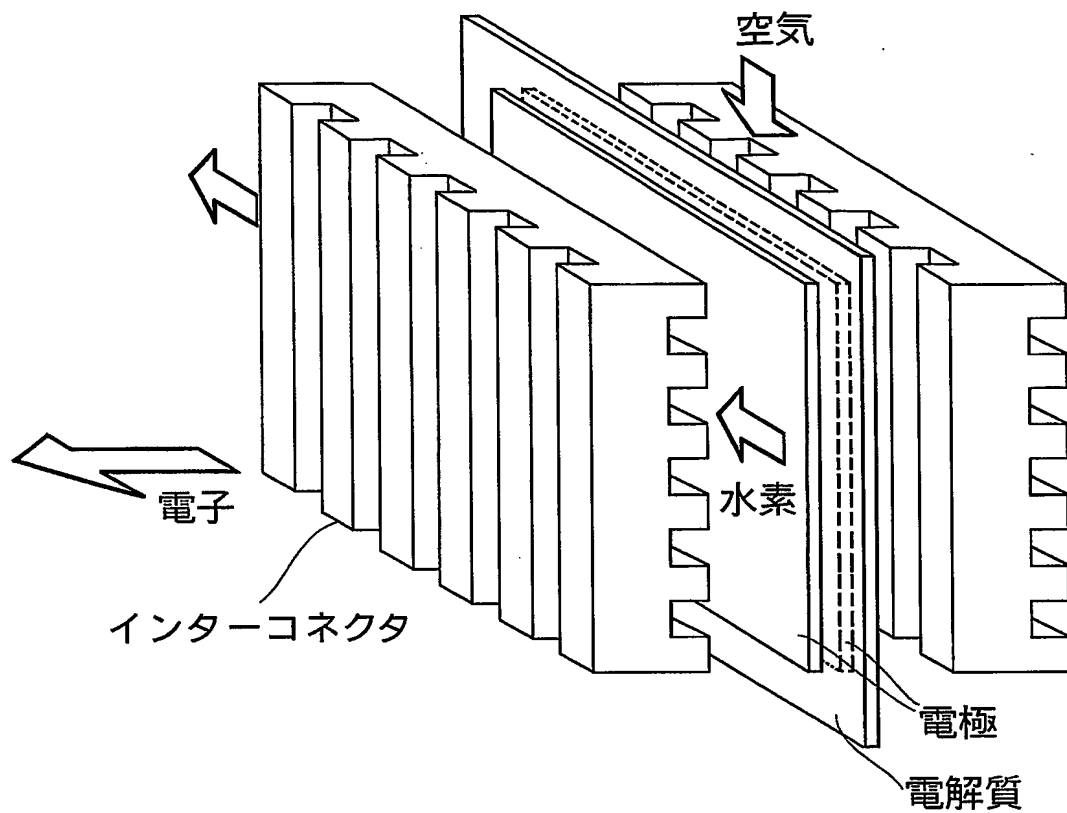
【図1】 固体酸化物型燃料電池の構造の一例を模式的に示した図である。



【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐酸化性に優れかつ酸化皮膜の耐剥離性に優れてかつ良好な電気伝導性を有すると共に、電解質との熱膨張差が小さく、かつ、安価な固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用金属材料を提供する。

【解決手段】 C:0.20mass%以下、Si:0.02~1.0mass%、Mn:2.0mass%以下、Cr:10~40mass%、Mo:0.03~5.0mass%、Nb:0.1~3.0mass%でかつ $0.1 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$ を満たす金属材料とすることにより耐酸化性を改善し、さらに、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, ZrおよびHfの中から選ばれる1種または2種以上を合計で1.0mass%以下添加することにより、酸化皮膜の耐剥離性を改善する。

【選択図】 なし

特願 2002-232367

出願人履歴情報

識別番号

[000001258]

1. 変更年月日

1990年 8月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

氏 名

川崎製鉄株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月 1日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

氏 名

JFEスチール株式会社